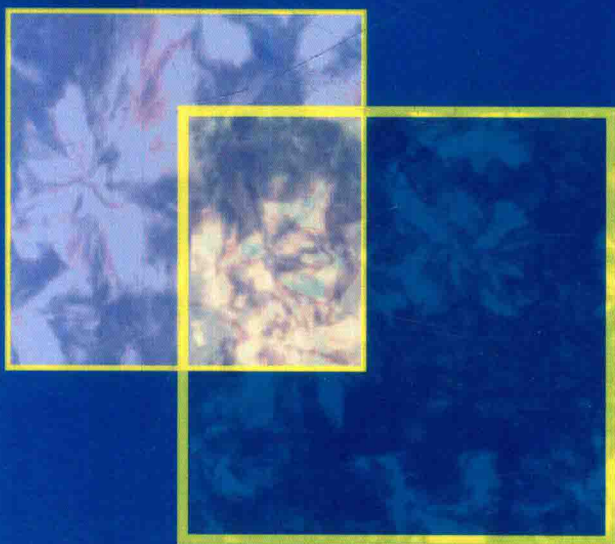


高性能聚丙烯成核剂的 制备及其应用

郑玉婴 著



科学出版社

高性能聚丙烯成核剂的制备及其应用

郑玉婴 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书概述聚丙烯的分子构象和晶型、聚丙烯 β 晶成核剂及其作用机理等方面的知识,详细介绍了 β -环糊精马来酸酐镧配合物的合成及其在聚丙烯中的应用,改性聚丙烯的等温和非等温结晶及熔融行为, β -iPP的加工流变、热稳定性及对 β -iPP热处理,采用硬脂酸钙和庚二酸复配制备高 β 晶成核剂及其改性聚丙烯,四针状氧化锌晶须改性聚丙烯。本书研究内容为实现聚丙烯的增韧改性提供理论指导与实践基础。

本书可供材料科学专业研究人员、工程技术人员和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高性能聚丙烯成核剂的制备及其应用 / 郑玉婴著. —北京: 科学出版社, 2017.5

ISBN 978-7-03-052356-3

I. ①高… II. ①郑… III. ①聚丙烯-助剂-研究 IV. ①TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 054147 号

责任编辑: 贾 超 高 微 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 华路天然

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 5 月第 一 版 开本: A5 (890×1240)

2017 年 5 月第一次印刷 印张: 6 1/4

字数: 150 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



前 言

近年来,我国的聚丙烯工业发展迅速,但国内生成的聚丙烯在数量和质量等方面都还远不能满足经济高速发展的需要,每年仍需要大量进口,且高附加值产品如高档 BOPP 膜、流延膜料、汽车料等进口的比例很高。因此聚丙烯的高性能化研究具有非常重要的实际意义。本课题组基于福建省科技重大专项——“高性能聚丙烯专用树脂研发及产业化”中聚丙烯 β 晶成核剂的制备及其改性聚丙烯的性能研究的部分开展,主要探索 β 晶成核剂对聚丙烯结晶和性能的影响。

聚丙烯具有良好的物理、化学和加工性能,但存在韧性较差、热变形温度低等缺点。聚丙烯结晶形态的改变是决定其性能的内在原因之一,因此添加成核剂改变和调控聚丙烯的结晶行为、结晶形态以及晶体结构,从而达到材料改性目的是近年来聚丙烯改性研究的一个重要方面。添加 β 晶成核剂可以提高聚丙烯的结晶速率,改变聚丙烯的结晶形态,提高抗冲击性能和热变形温度。此外,由于 β 晶成核剂添加量少,对原聚丙烯制品的生产工艺影响很小。目前 β 晶成核剂种类较多,但大多处于实验室研究阶段。随着 β 晶成核剂的深入研究,开发高效稳定的 β 晶成核剂并使其产业化将具有巨大的市场前景。通过添加 β 晶成核剂调控聚丙烯的结晶行为和结晶形态,从而达到改性聚丙烯性能的目的,也是近年来聚丙烯改性研究的热点。

等规聚丙烯 (iPP) 是一种应用广泛、性价比高的通用塑料,具有优异的物理、化学和加工性能,但由于存在韧性较差、热变形温度较低等缺点,在工业应用中受到一定的限制。通过添加成核剂调

控 iPP 的结晶形态和结晶行为,从而改善 iPP 性能,是扩大 iPP 应用范围的有效途径。本课题组通过添加 β 晶成核剂制备高含量 β 晶 iPP (β -iPP),研究了多种 β 晶成核剂对 iPP 的成核效果,并详细讨论了 β -iPP 的结构与性能,本书即是对所开展部分研究工作和取得成果的介绍和总结。

全书共分 8 章。第 1 章介绍了聚丙烯的分子构象和晶型,聚丙烯 β 晶成核剂作用机理及其研究进展;第 2 章、第 3 章和第 4 章分别介绍了 β -环糊精马来酸酐镧配合物的合成及其在聚丙烯中的应用,改性聚丙烯的等温和非等温结晶及熔融行为;第 5 章介绍了 β -iPP 的加工流变、热稳定性及对 β -iPP 热处理的研究;第 6 章介绍了四针状氧化锌晶须对聚丙烯的 β 成核改性及其复合材料的制备与性能;第 7 章叙述了 ABS/iPP 复合材料的制备及 ABS 对 iPP 的 β 成核作用,为实现聚丙烯的增韧改性提供理论指导与实践基础。第 8 章为本书总结。本书以期给予材料科学工作者、研究人员和青年学者及与材料科学有关的自然科学工作者和工程技术人员参考。

在编写过程中,研究生曾安然提供研究工作内容,对本书的内容和研究成果付出了努力,作出了贡献,在此表示由衷的感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在不妥和疏漏之处,敬请读者批评指正。

著者

2017 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 聚丙烯概述	1
1.1.1 聚丙烯的改性	1
1.1.2 聚丙烯的分子构象和晶型	3
1.2 聚丙烯 β 晶成核剂及其作用机理	6
1.2.1 聚丙烯 β 晶成核剂及其研究进展	6
1.2.2 β 晶成核剂的作用机理	10
1.3 聚丙烯 β 晶的特点及性能	12
1.3.1 β -iPP 的结构特点	12
1.3.2 β -iPP 的性能	14
1.4 $\beta \rightarrow \alpha$ 晶相的转变	16
1.4.1 温度和温度梯度条件下的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变	16
1.4.2 形变条件下的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变	17
1.5 影响 β -iPP 形成的因素	17
1.5.1 β 晶成核剂	18
1.5.2 结晶温度	18
1.5.3 降温速率	18
1.5.4 剪切	19
1.5.5 退火	20
1.5.6 热历史	20
第 2 章 β -环糊精马来酸酐镧配合物的合成及其在聚丙烯中的应用	21
2.1 引言	21

2.2	β -环糊精马来酸酐镧配合物的合成及其改性聚丙烯的制备	22
2.2.1	β -环糊精马来酸酐镧配合物的制备	22
2.2.2	β -环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的制备	23
2.3	β -环糊精马来酸酐镧配合物及其改性聚丙烯的性能表征	24
2.3.1	β -环糊精马来酸酐镧配合物的表征	24
2.3.2	β -CD-MAH 和 β -CD-MAH-La 制备工艺的优化	26
2.3.3	β -CD-MAH-La 含量对改性聚丙烯物理性能的影响	29
2.3.4	β -CD-MAH-La 含量对改性聚丙烯 β 晶含量的影响	33
2.3.5	β -CD-MAH-La 含量对改性聚丙烯结晶及熔融行为的影响	35
2.3.6	β -CD-MAH-La 含量对改性聚丙烯结晶形态的影响	37
2.3.7	β -CD-MAH-La 诱导聚丙烯 β 晶的机理	43
2.4	本章小结	44
第 3 章	β -环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的等温结晶及熔融行为	45
3.1	引言	45
3.2	β -环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的制备	46
3.3	β -环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的性能表征	46
3.3.1	iPP 和 iPP/ β -CD-MAH-La 的等温结晶行为	46
3.3.2	iPP/ β -CD-MAH-La 在等温退火处理后晶型的转变	53
3.3.3	iPP 和 iPP/ β -CD-MAH-La 的等温结晶动力学	55
3.3.4	iPP 和 iPP/ β -CD-MAH-La 的等温结晶熔融行为和平衡熔点	61

3.3.5	iPP 和 iPP/ β -CD-MAH-La 的等温结晶活化能	66
3.4	本章小结	69
第 4 章	β-环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的非等温结晶及熔融行为	71
4.1	引言	71
4.2	β -环糊精马来酸酐镧配合物改性聚丙烯的性能表征	73
4.2.1	iPP 与 iPP/ β -CD-MAH-La 的非等温结晶行为	73
4.2.2	iPP 与 iPP/ β -CD-MAH-La 的非等温结晶动力学	79
4.2.3	iPP 和 iPP/ β -CD-MAH-La 非等温结晶的 熔融行为	85
4.2.4	成核效率	88
4.3	本章小结	90
第 5 章	β-iPP 的加工流变、热稳定性及对 β-iPP 热处理	91
5.1	引言	91
5.2	β -NA 和 iPP/ β -NA 的制备	91
5.3	iPP 和 iPP/ β -NA 的性能表征	92
5.3.1	iPP 和 iPP/ β -NA 的结构及加工流变性能	92
5.3.2	iPP 和 iPP/ β -NA 的热降解分析	97
5.3.3	热处理对 iPP/ β -NA 性能的影响	111
5.4	本章小结	120
第 6 章	四针状氧化锌晶须对聚丙烯的 β 成核改性及其复合材料的制备与性能	121
6.1	引言	121
6.2	四针状氧化锌晶须对聚丙烯的 β 成核改性及其复合材料的制备	123
6.2.1	主要原料和试剂	123
6.2.2	T-ZnOw 和 ZnO 的表面改性	123
6.2.3	iPP/T-ZnOw 和 iPP/ZnO 复合材料的制备	123

6.3	四针状氧化锌晶须对聚丙烯的 β 成核改性及其复合材料的性能	124
6.3.1	ZnO 和 T-ZnOw 的表面改性效果分析	124
6.3.2	ZnO 和 T-ZnOw 的表面改性对 iPP 复合材料力学性能的影响	126
6.3.3	ZnO 和 T-ZnOw 的表面改性对 iPP 复合材料 MFR 的影响	130
6.3.4	ZnO 和 T-ZnOw 的表面改性对 iPP 复合材料热性能的影响	131
6.3.5	iPP/T-ZnOw 和 iPP/ZnO 复合材料的晶型结构	133
6.3.6	T-ZnOw 的特殊结构对 iPP 复合材料性能的影响	135
6.3.7	iPP/T-ZnOw 复合材料的结晶及熔融行为	137
6.3.8	iPP/T-ZnOw 复合材料的结晶形态	139
6.3.9	iPP/T-ZnOw 复合材料的加工性能	141
6.4	本章小结	142
第 7 章	ABS/iPP 复合材料的制备及 ABS 对 iPP 的 β 成核作用	144
7.1	引言	144
7.2	ABS/iPP 复合材料的制备	146
7.3	ABS/iPP 复合材料的性能及 ABS 对 iPP 的 β 成核作用	147
7.3.1	ABS 含量对 iPP/ABS 复合材料性能的影响	147
7.3.2	相容剂含量对 iPP/ABS 复合材料性能的影响	150
7.3.3	ABS 含量对 iPP/ABS 复合材料的 β 晶成核作用	153
7.3.4	iPP/ABS 复合材料的结晶和熔融行为	156
7.3.5	iPP/ABS 复合材料的结晶形态	158
7.4	本章小结	161

第 8 章 本书总结	163
参考文献	165
索引	187

第1章 绪 论

1.1 聚丙烯概述

聚丙烯 (polypropylene, PP) 是一种来源丰富、性价比高的热塑性通用塑料。自 1957 年首次实现工业化以来,一直是通用塑料中发展较快的品种^[1-3]。PP 通常为半透明无色固体,密度为 $0.89\sim 0.91\text{g/cm}^3$,与其他通用塑料相比具有密度小、加工性能优良、力学性能和电绝缘性能好等优点,广泛应用于汽车、电器、日用品和包装等领域。虽然 PP 的某些力学性能可与工程塑料相媲美,但其最大的缺点是韧性较差,在低温或高应变速率下,脆性尤其突出。另外,PP 也存在成型收缩大、易变形等缺点,限制了它的进一步推广应用。因此,对 PP 进行改性是国内外许多研究者关注的课题^[4-7]。

PP 改性可分为化学改性和物理改性。化学改性主要是通过改变 PP 的分子链结构达到改性的目的,方法包括共聚改性、接枝改性、交联改性、氯化改性等;物理改性则是通过加入添加剂改善 PP 材料的性能或赋予 PP 新的性能,其方法包括填充增强改性、共混改性和成核剂改性等。化学改性和物理改性的这些工艺,可以单独使用,也可综合运用。

1.1.1 聚丙烯的改性

1. 聚丙烯的化学改性

PP 的化学改性是通过化学方法改变 PP 分子链上的原子或原子

团的种类及组合方式。通过化学改性后的 PP，其分子链结构发生改变，从而对材料的聚集态或织态结构产生影响，改变材料性能。化学改性有以下三种方法：

(1) 共聚改性。共聚改性是指以丙烯单体为主，引入其他单体进行共聚的一种改性方法。共聚 PP 的性能取决于共聚方式、乙烯含量、分子量大小及分布等，可以在一定程度上提高共聚 PP 的抗冲击性能、透明性和加工流动性，是提高 PP 韧性，尤其是低温韧性最有效的手段之一。

(2) 接枝改性。接枝改性是在 PP 主链上接枝化学结构与主链不同的大分子链段，赋予 PP 优异的性能。改性效果与接枝时所用的 PP 种类、接枝链段种类及数量等有关。例如，接枝极性基团可改进 PP 的黏结性，接枝弹性链段可提高 PP 的抗冲击强度和抗低温性能。

(3) 交联改性。交联改性是通过选择合理的引发剂和助交联剂，对 PP 实现可控交联。经交联改性后，PP 可同时具有热可塑性、耐低温性及高熔体强度，可应用于 PP 的发泡成型^[8,9]。

2. 聚丙烯的物理改性

物理改性是聚合物改性方法中最为简便高效的，在密炼机、挤出机等聚合物加工设备中即可完成，过程易于实施和控制。目前 PP 的物理改性有如下几种：

(1) 填充增强改性。填充增强改性是将填料均匀分散到 PP 基体中，从而实现增强和降低成本的目的^[10-12]。常用的填料有滑石粉、云母、玻璃纤维和碳化硅纤维等。填充增强改性在降低成本的同时，还能改善 PP 耐磨耐热等诸多性能，特殊填料如超微细粒子甚至能起到增强增韧的作用。云母增强 PP 不仅能提高力学性能和电绝缘性能，而且弹性模量高、尺寸稳定性好，在某些场合下可替代 ABS。

(2) 共混改性。共混改性是将 PP 与其他塑料、橡胶或热塑性弹性体共混，使之形成一种宏观上均相、微观上分相的高分子合金材

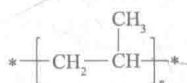
料，可以改善 PP 的低温冲击脆性，提高抗冲击强度^[13-17]。

(3) 成核剂改性。成核剂改性是指通过添加适当的成核助剂，使 PP 的结晶形态和结晶行为发生改变，从而达到改性的目的。成核剂分为 α 晶成核剂和 β 晶成核剂， α 晶成核剂可以用来提高 PP 的透明性，改善 PP 的外观； β 晶成核剂则可以改变 PP 的结晶形态，提高 PP 的抗冲击强度和韧性，并能提高耐热性。

1.1.2 聚丙烯的分子构象和晶型

1. 聚丙烯的分子构象

聚丙烯是以丙烯为单体聚合而成的聚合物，其结构式为



由于 PP 主链上还有不对称碳原子，按照其主链叔碳上的甲基在空间的不同排列，PP 可以分为等规聚丙烯 (isotactic polypropylene, iPP)、间规聚丙烯 (syndiotactic polypropylene, sPP) 和无规聚丙烯 (atactic polypropylene, aPP)，它们的结构如图 1-1 所示^[18]。

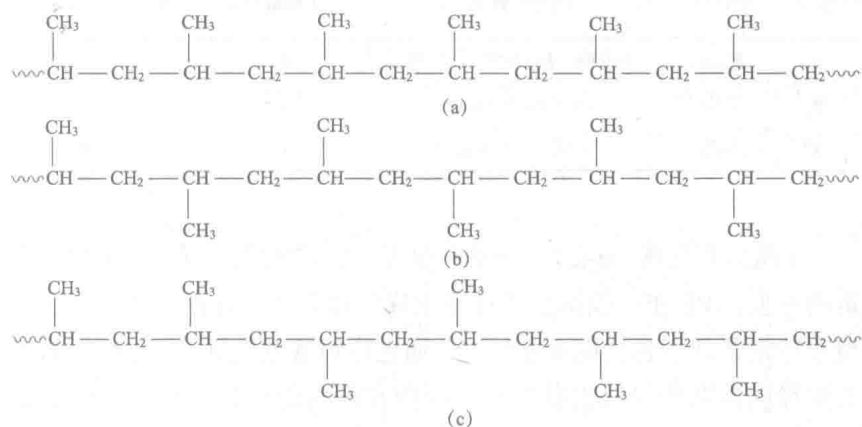


图 1-1 PP 的三种不同立体结构

(a) 等规聚丙烯；(b) 间规聚丙烯；(c) 无规聚丙烯

iPP 上主链的甲基全部排列在分子链的同一侧，sPP 的甲基在主链两侧交替排列，aPP 的甲基则不规则地分布在主链的两侧。iPP 和 sPP 是能够结晶的聚合物材料，而 aPP 是非晶材料。目前工业生产的聚丙烯大多为 iPP，sPP 是生产 iPP 的副产物，aPP 则需要采用特殊的齐格勒催化剂并于 -78°C 低温条件下才能聚合得到。

2. 等规聚丙烯的晶型

iPP 是一种线形立构规整的聚合物，其结构单元以头尾相接的方式排列，在三维空间中形成 3_1 螺旋构型。iPP 具有高度的结晶倾向，但在不同的结晶条件下球晶形态及其晶片结构之间的相互排列会有很大的差异。iPP 的晶体结构有单斜 α 晶型、六方 β 晶型、三斜 γ 晶型、近晶结构 δ 和拟六方体五种晶型^[19-24]，其中 α 晶型 iPP 和 β 晶型 iPP 较为常见。iPP 的不同晶型具有不同的结晶参数，其结晶行为、结晶形态和球晶尺寸会直接影响制品的加工和使用性能。 α 、 β 和 γ 这三种晶型的晶体参数如表 1-1 所示^[25,26]。

表 1-1 α 、 β 和 γ 晶 iPP 的晶体参数

晶型	对称性	晶胞参数/Å	分子链数目 Z	密度/(g/cm^3)
α	$P2_1/c$	$a=6.65, b=20.96, c=6.50$	4	0.936
β	$P3_1$	$a=19.08, c=6.49$	3	0.922
γ	$P3_12_1$	$a=6.38, b=6.23$	1	0.939

α 晶型聚丙烯 (α -iPP) 是单斜晶系，是 iPP 晶体中最常见和最稳定的晶型，iPP 在一般结晶条件下生成的球晶都以 α 晶为主，其他晶型在特定条件下也会向 α 晶转变。通过电镜观察发现， α 晶由球晶中心沿径向向四周呈辐射状生长，径向和切向的束状结构相互交叉贯穿形成经纬交织的蛛网状结构，其示意图如图 1-2 (a) 所示。组成球晶的基本结构单元为片晶，切向片晶和径向片晶交叉互生形成双

向交错的网状结构。这种交叉互生结构导致 α 球晶表现为正光性、负光性或全消光，在偏光显微镜下没有明显的黑十字消光，只有辐射状的黑色消光线^[21, 27-30]。

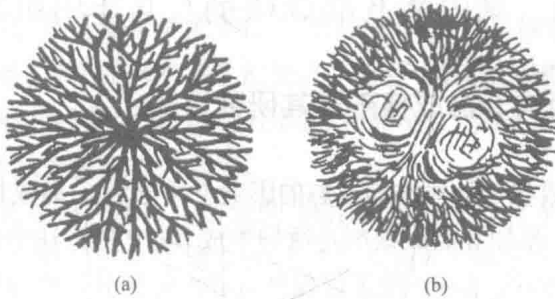


图 1-2 iPP 不同晶型的生长示意图^[31]

(a) 由中心多向生长的 α 球晶；(b) 捆束状单向生长的 β 球晶

β 晶型聚丙烯 (β -iPP) 属六方晶系，在热力学上是亚稳态的晶型，需要在特殊的条件下才能诱导生成，如较高的过冷度^[19]、温度梯度^[32-34]、剪切^[35-37]或加入 β 晶成核剂^[38-54]，其中加入 β 晶成核剂是获得高含量 β -iPP 最常使用的方法。与 α 球晶生长过程不同， β 球晶是由球晶中心平行集结成束，束状结构两端继续生长，晶片不断弯曲直到互相接触形成完整的球晶^[34, 55, 56]，如图 1-2 (b)^[31]所示。因此 β 球晶表现出很强的负双折射现象，在偏光显微镜下有明显的黑十字消光，且与 α 球晶相比更为高亮。此外， β 球晶的内部排列比 α 球晶疏散，对冲击能有较好的吸收作用^[57]。

γ 晶型聚丙烯 (γ -iPP) 为三斜晶系，在 iPP 中比较少见，可以通过 iPP 的低分子量分离物经溶剂蒸发或熔融结晶而得到，或者使 iPP 在高压下结晶而得到^[58, 59]。Alano 等^[60]发现 γ -iPP 的获得和 iPP 中分子链规整度缺陷的含量密切相关，当分子链缺陷达到特定浓度时， γ -iPP 可达 100%。 δ 晶型聚丙烯只在无定形含量极高的透明制品中得到。拟六方晶也称次晶结构或蝶状液晶，是一种常见的晶系，制品

在 70℃ 下冷拉伸或急冷时产生, 该晶体结构最有利于提高 iPP 的透明性。

1.2 聚丙烯 β 晶成核剂及其作用机理

1.2.1 聚丙烯 β 晶成核剂及其研究进展

聚丙烯成核剂从对结晶形态的影响上可分为 α 晶成核剂和 β 晶成核剂两种, 添加 β 晶成核剂是诱导生成 β -iPP 的方法中最稳定也最方便可行的方法。 β -iPP 除了能保持 α -iPP 的部分优良性能, 还具有良好的韧性, 其断裂伸长率、抗冲击强度比 α -iPP 高。目前 β 晶成核剂的开发利用还不成熟, 工业化品种较少。根据分子结构和化学组成, β 晶成核剂主要分为以下五大类。

1. 稠环芳烃 (有机染料、颜料)

这类成核剂一般是含有一个或几个苯环的化合物, 如染料 γ -喹吖啶酮 (E3B)^[38] 和三苯二噻嗪 (TPDT)^[39]。1967 年 Leugering 首次报道了 γ -喹吖啶酮作为 iPP 的 β 晶成核剂, 研究发现该成核剂对 iPP 的 β 晶成核改性效果较好。Huang 等^[61]研究了有机染料的成核效果, 发现溶靛素金黄 IGK、溶靛素棕 IRRD 和汽巴红 F2B 等有机染料都对 β -iPP 的成核有促进作用。Kerddonfag 等^[62]于 2010 年通过冷却辊温度控制过冷度, 在过冷度为 60~115℃ 范围内研究 E3B 成核改性 PP 的 β 晶含量和性能, 结果表明 PP 的结构与 β 晶成核剂的用量和加工参数密切相关。

但该类成核剂因属染料类, 产品带色而限制了其使用范围, 近年来的报道极少。

2. 酰胺类化合物

酰胺类成核剂是包含芳香胺基团的酰胺类化合物^[57, 63-67], 如 *N, N'*-二环己基-2, 6-萘二酰胺 (NJ-Star)^[40, 41]、芳香胺衍生物 (TMB-5)^[42] 等。酰胺类成核剂是最早实现商品化生成的一种 β 晶成核剂, 成核效率高, 不仅克服了染料成核剂带色的缺点, 而且与 PP 的相容性较其他类成核剂好。NJ-Star 作为 β 晶成核剂可以诱导 iPP 的结构、形态和性质发生改变, β 晶含量可达 99%^[67]。

山西省化工研究所自主研发的 TMB-5 酰胺类成核剂, 能诱导产生高含量的 β -PP, 提高 PP 的抗冲击性能和耐热性能, 而且无毒无味可用于医用材料。2011 年, Yu 等^[68]研究了结晶速率对 TMB-5 改性 iPP 的微观结构和热稳定性的影响, 发现快速结晶有利于提高 iPP 中 β 晶的含量, 降低结晶速率和提高 β 晶成核剂浓度能提高聚丙烯球晶的稳定性。在慢速结晶过程中, 成核剂浓度能影响改性 iPP 最终的结晶形态。

Varga 等^[69]于 2011 年合成了一种新型的均苯三甲酸的酰胺类衍生化合物 (TATA) 作为 iPP 的 β 晶成核剂, 其合成示意图如图 1-3 所示。研究表明 TATA 的成核效率很高, 在很低的含量下即可诱导生成高含量 β 晶, TATA 诱导生成的部分 β 晶的结晶形态为层状结构。

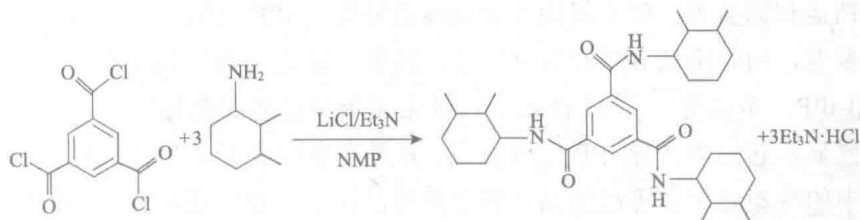


图 1-3 TATA 的合成路线